

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288717

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

---

(51)Int.Cl. H01M 4/60  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 10-091519

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 03.04.1998

(72)Inventor : NISHIYAMA TOSHIHIKO  
HARADA MANABU  
OKADA SHINAKO  
FUJIWARA MASAKI

---

(54) PROTON CONDUCTIVE TYPE POLYMER BATTERY AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the reduction in cycle property resulted from the elution of a negative electrode active material and perform a quick charge and discharge by performing the charge and discharge by adsorption and desorption of the proton of an electrode active material, and using a proton conductive solid electrolyte highly compatible with a solid electrolyte as the dopant anion of the conductive polymer of a positive electrode active material.

SOLUTION: An active material mainly composing an electrode consists of a  $\pi$  conjugate polymer including nitrogen atom, a compound including nitrogen atom and having a quinoid structure, and a polymer compound having hydroxyl group. Examples of the  $\pi$  conjugate polymer including nitrogen include polyaniline and its derivative, an anthraquinone or benzoquinone derivative having amino group in the molecule or the like. Examples of the polymer compound having hydroxyl group include a polymer derived from anthraquinone or benzoquinone wherein the quinone oxygen forms a hydroxyl group by conjugation.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2943792

[Date of registration] 25.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-288717

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

4/02

4/02

C

D

4/04

4/04

A

10/40

10/40

B

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-91519

(22)出願日

平成10年(1998)4月3日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 原田 学

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岡田 志奈子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロトン伝導型ポリマー電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 負極活物質の溶出によるサイクル性の低減を抑制すると共に、急速充放電可能なポリマー電池を提供する。

【解決手段】 電極活物質を含む電極と固体電解質を有するポリマー電池であって、正極活物質のドーパントが固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンであり、電極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受に該活物質のプロトンの吸脱着のみが関与することを特徴とする。

## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも化合物の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す正、負極電極、及び固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池であって、前記電極を主に構成する活物質が窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子、窒素原子を含みかつキノイド構造を有する化合物、及びヒドロキシル基を有する高分子化合物から酸化還元電位の差異により正極活物質及び負極活物質として選択され正極電極及び負極電極を構成し、前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質がプロトンを含み、かつ前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンが前記正極活物質のドーパントとしてドーピングされており、前記正極及び負極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受に該活物質のプロトンの吸脱着のみが関与することを特徴とするプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 2】 前記窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子が、ポリアニリン及びその誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 3】 前記窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子が、分子内にアミノ基を有する高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 4】 前記ヒドロキシル基を有する高分子が、キノン化合物から誘導される高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 5】 前記キノン化合物がアントラキノンまたはベンゾキノ誘導体から選ばれることを特徴とする請求項 4 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 6】 前記窒素原子を含みかつキノイド構造を有する化合物が芳香環内に窒素原子を有する高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 7】 前記芳香環内に窒素原子を有する高分子がポリピロール、ポリピリジン、ポリピリミジンおよびその誘導体から選ばれる高分子であることを特徴とする請求項 6 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 8】 前記固体電解質及びゲル状固体電解質の高分子マトリックスがポリスチレンーギビニルベンゼン及びその誘導体、スルホン化したフッ化ビニルエーテルスルホンと四フッ化エチレンの共重合体及びその誘導体、ポリスチレンスルホン酸及びその誘導体及びポリー 2 - アクリルアミドー 2 - メチルプロパンスルホン酸及びその誘導体からなる群から選択される 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 9】 前記正極活物質のドーパントがポリスチレンーギビニルベンゼン及びその誘導体のアニオン、スルホン化したフッ化ビニルエーテルスルホンと四フッ化エチレンの共重合体及びその誘導体のアニオン、ポ

## 2

リスチレンスルホン酸及びその誘導体のアニオン及びポリー 2 - アクリルアミドー 2 - メチルプロパンスルホン酸及びその誘導体のアニオンからなる群から選択される 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 10】 正極活物質がポリアニリン、ニトロポリアニリン、ポリジアミノアントラキノンから選択される 1 種であり、負極活物質がポリピリジン又はポリピリミジンである請求項 1 に記載のプロトン伝導型ポリマー電池。

【請求項 11】 少なくとも電極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す電極と、固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池の製造方法であって、正極活物質に前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンをドーピングした後、該ドーピングされた正極活物質を主として含む正極電極を形成する工程、

負極活物質を主として含む負極電極を形成する工程、及び前記活物質を含む正、負極電極それぞれに、前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を含浸させる工程とを有するポリマー電池の製造方法。

【請求項 12】 少なくとも電極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す電極と、固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池の製造方法であって、正極活物質を主として含む正極電極を形成する工程、該正極電極に前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンを含む溶液を真空含浸した後溶媒を除去し、アニオンを前記正極活物質にドーピングする工程、

負極活物質を主として含む負極電極を形成する工程、及び前記活物質を含む正、負極電極それぞれに、前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を含浸させる工程とを有するポリマー電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化合物の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す電極と固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プロトン伝導型ポリマー電池の構成は以下のようなものである。つまり、図 10 の模式的断面図に示すように、正極集電体 101 上に正極電極 102 を、負極集電体 103 上に負極電極 104 を形成し、これらをセパレーター 105 を介して貼り合わせたものである。正極電極 102 及び負極電極 104 は、それぞれ

## 3

図11及び12に示すように、正極活物質106とカーボンブラックなどの導電付与剤107とのマトリックスに電解液108が含まれた構成、及び負極活物質109とカーボンブラックなどの導電付与剤107とのマトリックスに電解液108が含まれた構成である。ここで、正極活物質106及び負極活物質109としては、酸化還元反応にプロトンの吸脱着のみが関与する高分子を用いる。その高分子の導電性を発現するためのドーパントは有機化合物、無機化合物のどちらでも可能であり、ドーパントの種類は、高分子にドーピングされる限り限定されない。また、電解液9は、プロトン源を含む水溶液、非水溶液を用いる。

【0003】この従来のプロトン伝導型ポリマー電池の電極活物質に用いられるポリマーは、 $\pi$ 共役系高分子のうちの含窒素化合物、またはキノン化合物である。例えば、含窒素化合物はポリアニリン、または分子内にアミノ基を有する高分子、ポリピロール、またはポリピリジン、ポリピリミジンなど芳香環内に窒素原子を有する高分子であり、キノン化合物は、アントラキノ、ベンゾキノンおよびその高分子などであり、そのプロトンの吸脱着により充放電を行うものである。

【0004】特に活物質としてポリピリジン等の含窒素キノイド化合物を利用した場合、図7からわかるように、この材料は2電子反応を生じ、その結果非常に大きな理論容量を持つことから、電池活物質材料として有望である。

【0005】ところが、負極活物質にこのような含窒素キノイド化合物及びその誘導体を利用した場合、

1. サイクル性が悪い
2. 容量が小さいあるいは容量出現率が小さい
3. 急速充放電ができない（パワーが小さい）
4. 自己放電が大きい

といった欠点を有していた。

【0006】一般にこのような含窒素キノイド化合物は、分子中の窒素原子が電解質中のアニオンによりプロトン化された状態になり、溶液に可溶状態になる。したがってこのような活物質を電池用活物質、特に負極活物質として用いた場合、経時的に活物質の電解液中への溶出が生じる。この結果、電極中に残留する活物質量が減少していき、電池性能が損なわれる。このことを図面を参照して説明する。

【0007】図9はポリビニルスルホン酸水溶液中での含窒素キノイド化合物の一種であるポリピリジンのサイクリックボルタノメトリー（CV）測定の結果である。図9から明らかなように、電位走査を繰り返すに従って反応電流は減少していく。

【0008】これは、図7に示すように、負極活物質であるポリピリジンが電解液中のアニオンであるポリビニルスルホン酸により還元されプロトン化し、図13に示すように初期状態の負極活物質110が可溶化して電解

## 4

液108中に溶出するためと考えられる。溶出後の負極活物質111は初期状態の負極活物質110と比較してその表面積が減少することから反応電流が減少する。また、溶出による負極活物質の体積収縮により、電極中に形成されていた電子伝導経路、すなわち活物質の反応により生ずる電子が導電付与剤を経由し集電体に至る（又はこの逆の経路）が寸断され、この結果電極の抵抗が大きくなり、電池としては内部インピーダンスが大きくなる。

10 【0009】このような電位走査を繰り返すに従って反応電流が減少していく材料を電池の活物質として利用した場合、放電サイクルを重ねるにつれて容量が減少（サイクル性不良）、放置による容量の減少（自己放電性）が著しい。

【0010】これに対して、固体電解質を用いた場合、液体の電解質に比べて電極活物質の溶出は起こらないが、電極と電解質との接触抵抗が大きくなる。これは、固体（電極）／液体（電解質）と比べ、固体（電極）／固体（電解質）界面の接触面積が小さくなるためである。電極形成物質のうち、特に活物質は直接電解質とイオン（プロトン）の交換を行うため、活物質と電解質の接触面積を十分とすることは重要である。接触面積が十分にとれず接触抵抗が大きくなった場合、電池としてはインピーダンスが大きくなり、急速な充放電が出来なくなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、負極活物質の溶出によるサイクル性の低減を抑制すると共に、急速充放電可能なポリマー電池を提供することにある。

30 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の本発明に到達した。すなわち本発明は、少なくとも化合物の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す正、負極電極、及び固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池であって、前記電極を主に構成する活物質が窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子、窒素原子を含みかつキノイド構造を有する化合物、及びヒドロキシル基を有する高分子化合物から酸化還元電位の差異により正極活物質及び負極活物質として選択され正極電極及び負極電極を構成し、前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質がプロトンを含み、かつ前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンが前記正極活物質のドーパントとしてドーピングされており、前記正極及び負極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受に該活物質のプロトンの吸脱着のみが関与することを特徴とするプロトン伝導型ポリマー電池に関する。

50 【0013】また本発明は、少なくとも電極活物質の酸

化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す電極と、固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池の製造方法であって、正極活物質に前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンをドーピングした後、該ドーピングされた正極活物質を主として含む正極電極を形成する工程、負極活物質を主として含む負極電極を形成する工程、及び前記活物質を含む正、負極電極それぞれに、前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を含浸させる工程とを有するポリマー電池の製造方法、或いは、少なくとも電極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出す電極と、固体電解質もしくはゲル状固体電解質を有するポリマー電池の製造方法であって、正極活物質を主として含む正極電極を形成する工程、該正極電極に前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を構成する高分子マトリックスと同一または類似の構造を有するアニオンを含む溶液を真空含浸した後溶媒を除去し、アニオンを前記正極活物質にドーピングする工程、負極活物質を主として含む負極電極を形成する工程、及び前記活物質を含む正、負極電極それぞれに、前記固体電解質もしくはゲル状固体電解質を含浸させる工程とを有するポリマー電池の製造方法である。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明のポリマー電池は電極活物質のプロトンの吸脱着により充放電を行い、正極活物質の導電性高分子のドーパントアニオンとして固体電解質と親和性の大きいプロトン伝導性の固体電解質を用いるものである。本発明の電池の構成要素について説明する。

【0015】この電池の電極活物質に用いられるポリマーは、窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子、窒素原子を含みかつキノイド構造を有する化合物、及びヒドロキシル基を有する高分子化合物から酸化還元電位の差異により正極活物質及び負極活物質として選択される。例えば、窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子にはポリアニリン及びその誘導体、または分子内にアミノ基を有するアントラキノンはベンゾキノン誘導体等が挙げられる。窒素を含むキノイド化合物としては、例えばポリピロール、ポリピリジン、ポリピリミジン及びその誘導体など芳香環内に窒素原子を有する高分子が挙げられる。ヒドロキシル基を有する高分子としては、アントラキノンやベンゾキノンから誘導される高分子で、キノン酸素が共役によりヒドロキシル基となるものである。本発明では、これらの電極活物質の中から、所望の充放電パワーが得られる様に、その酸化還元電位の差異により適宜正極活物質及び負極活物質として組み合わせて使用するものである。特に本発明では、正極活物質として、窒素原子を含む $\pi$ 共役高分子（含窒素 $\pi$ 共役高分子）を、負極活物質として窒素原子を含みかつキノイド構造を有する化合物（含窒素キノイド化合物）或いはキノン化合物から誘導される高分子を選択して使用できる。本発明のポリマー電池では、前記正極及び負極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受を電気エネルギーとして取り出すもので、正極及び負極活物質の窒素原子に結合又は吸着しているプロトン或いはキノン系化合物では共役時のヒドロキシル基のプロトンのみが電子授受に関与していることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0016】固体電解質及びゲル状固体電解質の高分子マトリックスとしては、正極活物質と親和性の大きい材料であり、プロトンを含み、かつプロトン伝導性がある化合物であれば特に限定されないが、例えば、ポリスチレン-ジビニルベンゼン及びその誘導体、スルホン化したフッ化ビニルエーテルスルホンと四フッ化エチレンの共重合体（例えば、デュポン社製登録商標「ナフィオン」、以下「ナフィオン<sup>R</sup>」と記す）及びその誘導体、ポリスチレンスルホン酸及びその誘導体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその誘導体などが挙げられる。

【0017】ゲル状固体電解質では、更にプロトン源として、硫酸等の無機酸、ポリビニルスルホン酸等の有機酸、あるいは導電率を大きくするためにその他の塩、例えば四級アンモニウム塩等を加えても構わない。これらの固体電解質に添加するプロトン源、あるいは塩は特に限定されないが、例えば、従来公知の有機ドーパントに使用される、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、塩化ベンゼンスルホン、ドデシルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ポリビニルスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2, 3, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸、ビニルフェニルスルホン酸などの酸の水性或いは非水溶液を含んでいる。このようにプロトン濃度が高くなると高パワーのポリマー電池を得ることができるが、負極活物質の溶出のによりサイクル性が低下するため、用途に応じて固体電解質と、ゲル状固体電解質とを使い分ける必要がある。

【0018】正極活物質のドーパントには、前記「ナフィオン<sup>R</sup>」のような固体電解質としてして使用する高分子マトリックスと同じか或いは類似する構造を有するアニオン（つまり、前記固体電解質からプロトンが除かれたもの）を使用し、固体電解質と親和性を高める。ここで、「類似」とするとは、例えば、スルホン基のような同一の官能基を有することを意味する。ドーピング率は、所望の電池特性が得られれば特に制限はないが、好ましくは、30%以上、より好ましくは、50%以上である。

【0019】本発明のポリマー電池の製造方法について説明する。以下の説明では、正極活物質としてポリアニリン、ドーパントとしてナフィオン<sup>R</sup>、負極活物質としてポリピリジンを使用した場合について例を挙げて説明

する。

【0020】まず、化学重合により生成した未ドーブのポリアニリン粉末にナフィオン<sup>®</sup>樹脂のアルコール溶液を添加し、適宜加温してドーピングを行う。ドーブしたポリアニリンにカーボン粉末などの導電付与剤及びバインダー樹脂、更に適当な溶媒を加えて混合し、スラリーを形成する。次にこのスラリーを集電体上にスクリーン印刷法などの塗布法により所望の乾燥膜厚となるように成膜し、正極電極を形成する。或いは、未ドーブのポリ

アニリン粉末にカーボン粉末などの導電付与剤及びバインダー樹脂、更に適当な溶媒を加えて混合し、スラリーを形成して、集電体上に塗布して正極電極形状に形成した後、ドーパントを含む溶液を正極電極に真空含浸させ、その後溶媒を除去して、正極活物質にドーパントをドーブしても良い。

【0021】負極電極は、化学重合により生成したポリピリジン粉末に同様に導電付与剤及びバインダー樹脂を混合し、溶媒を加えてスラリー化したものを負極集電体上に同様に塗布法により成膜し、形成することができる。

【0022】これらの正極及び負極電極は、所望により、ポリマー電池として組み合わせる前にそれぞれに含まれる電極活物質を、正極活物質に対しては正電位を、負極活性物質については負電位を印加して活性化する場合に施しても良い。

【0023】尚、本発明において、正、負極電極はそれぞれ正、負極活物質を主として含むものであるが、ここで、「主として含む」とは40%以上含むことを意味し、好ましくは80%以上含むものである。また、上記方法では、塗布法により形成する場合について説明したが、電解重合法で形成しても良く、正極電極であれば、ドーパントを含む溶液中で電解重合することにより、同時にドーピングすることも可能である。また、導電付与剤及びバインダー樹脂は、正極活物質のみで導電性あるいは電極形状に形成可能であれば、必ずしも必要でない。集電体としては、従来公知のものが使用でき、例えば、白金、カーボンブラックなどの導電性材料をポリマー中に分散したもの、或いはガラス状カーボン等が挙げられる。

【0024】次にこれら正極及び負極電極のそれぞれに固体電解質層を積層し、セパレータを介して両電極を対向配置させ、適宜加温し、適当な圧力をかけて電極活物質中に固体電解質を浸透させる。このようにして本発明のポリマー電池が形成できる。尚、セパレータとしては、従来公知の絶縁性の多孔質膜が使用でき、セラミックス、ガラス、各種樹脂膜などが使用できる。

【0025】例えば、負極活物質として含窒素キノイド化合物を選択した場合は、図7のような充放電機構を有するものである。このような含窒素キノイド化合物は、分子中の窒素原子が電解質中のアニオンによりプロトン

化された状態になり、溶液すなわち電池の場合は電解液中に可溶状態となる。したがってこのような活物質を電池用活物質として用いた場合、経時的に電極から活物質（含窒素キノイド化合物）の溶出が生じる。この結果、電極中に残留する活物質量が減少していき、電池性能が損なわれる。

【0026】より具体的には、サイクル毎に容量が減少（サイクル性）、放置による容量の減少（自己放電性）が著しい。これに対して、本発明のように固体電解質を用いた場合、プロトン化されてもその溶解度が無いあるいは非常に小さいためにサイクル性及び自己放電特性が向上する。図8、9は電解液（ポリビニルスルホン酸水溶液）中での含窒素キノイド化合物の一種であるポリピリジンのサイクリックボルタノメトリー（CV）測定の結果である。本測定においては、電極上にポリピリジンを形成した後、ナフィオン<sup>®</sup>層（プロトン伝導性固体電解質）を形成し、ポリピリジンと電解液が直接接触せずナフィオン<sup>®</sup>を介して接触している（図8）。一方、図9は、ナフィオン<sup>®</sup>層を形成しないポリピリジン電極のCV測定結果である。

【0027】図8、9を比較すると明らかなように、ナフィオン<sup>®</sup>層を形成し電解液と直接接触しない場合（図8）、反応電流の電位走査毎の減少は大きく抑制されていることがわかる。ポリピリジンが電解液中のアニオンであるポリビニルスルホン酸によりプロトン化し可溶化しても、固体電解質層（ナフィオン<sup>®</sup>層）が形成されている為に電解液中に溶出しなくなるからであると考えられる。

【0028】固体電解質を用いた場合、前述のように、液体の電解質に比べて電極と電解質との接触抵抗が大きくなる。これは、固体（電極）／液体（電解質）と比べ、固体（電極）／固体（電解質）界面の接触面積が小さくなるためである。電極形成物質のうち、特に活物質は直接電解質とイオン（本発明においてはプロトン）の交換を行うため、活物質と電解質の接触面積を十分とすることは重要である。接触面積が十分にとれず接触抵抗が大きくなった場合、電池として内部インピーダンスが大きくなり、急速な充放電が出来なくなる。これに対して本発明のように固体電解質高分子マトリックスと同一又は類似構造のアニオンを正極活物質に用いる導電性高分子のドーパントとして利用することにより、固体電解質と親和性を持たせ、この結果正極活物質／固体電解質間の接触抵抗を低減することが可能になる。

【0029】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0030】実施例1

図1は本発明の一実施形態になるポリマー電池の模式的断面図である。図1の正極活物質はナフィオン<sup>®</sup>をドー

ブしたポリアニリン（以下、Pan/Na fと略す）であり、負極活物質は、ポリピリジン（Ppy）である。厚さはそれぞれ50 $\mu$ mである。これらの電極活物質は集電体1、3の導電性フィルム上に成膜してあり、固体電解質であるナフィオン<sup>R</sup>膜6（厚さ50 $\mu$ m）と中間に厚さ25 $\mu$ mのイオン透過性で絶縁性の多孔質セパレーター5を介して対向配置してある。正極、負極集電体1、3上に活物質を成膜して得たものを電極とする。

【0031】本実施例の電池作成は（1）電極作製、（2）電極の前処理および（3）電池の組立の3つのステップから成る。以下に各段階について説明する。

【0032】まず、ステップ（1）の本実施例の電池における正、負極電極の作製方法について説明する。

【0033】図2において正極活物質7は有機ドーパントであるナフィオン<sup>R</sup>をドーブしたポリアニリン（Pan/Na f）である。このPan/Na fは化学重合により作製した未ドーブのポリアニリン粉末にナフィオン<sup>R</sup>のアルコール溶液（濃度：5%）を添加して70℃の温浴中で6時間放置してドーピングを行い、洗浄・乾燥して得た。このPan/Na f粉末（ドーパントとしてナフィオン<sup>R</sup>が34%含まれている）80wt%、導電付与剤8としてのカーボン粉末5wt%及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）15wt%にDMF溶媒を加えて混合し、スラリーを作製した。次に、このスラリーを正極集電体1上にスクリーン印刷法により成膜し、120℃、30分間乾燥させて2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>の電極を得た。

【0034】図3において負極活物質9はポリピリジン（Ppy）である。正極と同様にこのPpy粉末80wt%、導電付与剤8としてのカーボン粉末5wt%及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）15wt%にDMF溶媒を加えて混合し、スラリーを調製した。次に、このスラリーを負極集電体上3にスクリーン印刷法により成膜し、120℃、30分間乾燥させて2 $\times$ 2cm<sup>2</sup>の電極を得た。

【0035】図1において固体電解質6として、ナフィオン<sup>R</sup>のアルコール溶液をガラス板上に滴下し、厚み50 $\mu$ mのナフィオン<sup>R</sup>膜を二枚形成した。

【0036】次にステップ（2）の電極活物質の前処理方法について図2および図3を用いて説明する。

【0037】図4は電極活物質の電気化学的特性について調べるために用いた測定系のセルの模式図である。本実施例の電池を作製するために、図4のセルにおいて、測定溶液として1M PVSA水溶液14および、参照電極11として銀/塩化銀電極、作用電極12にPan/Na f電極、対電極13に白金ワイヤを配し、Pan/Na f電極の電気化学的特性を確認した。図5は図4のセルを用いて測定したPan/Na fのサイクリックボルタモグラム（以下、CVと略す）である。

【0038】まず、図4の装置を用いてPan/Na f

の自然電位を測定した。このときの電位は約+0.35Vであった。次に参照電極11に対し、自然電位から酸化側に+0.5Vまで10mV/secで電位を掃引し、続けて還元側に+0.05Vまで電位を掃引した後、再び酸化側に電位を掃引した。この+0.05Vから+0.5Vまでの電位掃引を繰り返したものが図5（a）のCV曲線である。さらに同様に+0.85Vまで掃引を繰り返したCV曲線が図5（b）である。図5（b）では掃引を繰り返す度に還元電位側ピーク電流値の減少（図中の矢印）が確認された。従って、+0.5V以上で起こる酸化還元反応は不可逆な反応であり、ポリアニリンの劣化が起こっていることが確認された。本実施例では、図5（a）における+0.4V付近の酸化ピークを正極での充電、+0.1V付近の還元ピークを負極の充電反応として用いる。さらにこの電極活物質の自然電位が+0.35V付近にあるため、自然電位から充電を開始すると正極に不可逆な反応の起こる電位が印加される可能性がある。

【0039】正極のポリアニリンと同じように負極を電位範囲-0.3~+0.4まで掃引したCV曲線が図8、9である。-0.3Vより低い電位では電解液中の水の電気分解により水素発生が起こるため、負極電位を-0.3Vより低くしないような制御が必要である。そこで、電池を作製する前に次のような電極活物質の前処理を行い正極の過酸化、及び負極の水素発生を防いだ。本実施例では、前処理方法として図4の測定装置を用いて正極側の電極に+0.5V、負極側の電極に-0.3Vをそれぞれ5分間印加する処理を行った。

【0040】次にステップ（3）の組立方法について説明する。

【0041】先に説明した前処理を行った充電状態の電極を、電解質であるナフィオン<sup>R</sup>膜と図1のセパレーター9を介して正極と負極を対向させ、温度100℃の条件下で10Kg/cm<sup>3</sup>の圧力を10分間加え、電池を完成した。この加圧処理により、固体電解質10は図2、3のように電極中に浸透し、正極、負極の活物質1、5と良好な接触を得ることが出来る。

【0042】図1のポリマー電池の作動原理について、図6、図7を参照して説明する。

【0043】図6は、正極活物質としてナフィオン<sup>R</sup>をドーブしたポリアニリン（Pan/Na f）を用いたときの充放電機構である。ポリアニリンは酸化反応により窒素原子上の電子が引き抜かれ、窒素原子に結合または配位したプロトンが脱離し電解液中へ放出され、芳香族型のポリアニリンがキノイド構造へ変化する。この酸化反応が正極の充電機構である。また還元反応は、ポリアニリンが集電体から電子を受け取り、窒素原子に電解液中のプロトンが吸着し、キノイド構造のポリアニリンが芳香族型へ変化するることによって起こる。この還元反応が正極活物質の放電機構となる。



【0044】芳香族型のポリアニリンは絶縁状態であるが、キノイド構造をとることでポリアニリンの電子伝導性が発現する。さらに酸化すると、電解液中のアニオンがドーピングされ、ポリアニリンは再び絶縁状態へ移行するが、水溶液中におけるこの反応は前述したように不可逆である。それ故、第2酸化還元反応を利用すると良好なサイクル特性が得られない。本発明のポリマー電池は、上記電極反応に着眼し、可逆性が得られる第1酸化還元反応、つまり活物質の電子移動を伴うプロトンの吸脱着による充放電機構を利用した電池である。

【0045】図7は、負極の反応機構を表している。充電時にはポリピリジン中の窒素原子がプロトン化し、この還元反応が負極の充電機構である。また酸化反応は、ポリピリジン中のプロトン化した窒素原子からプロトンが脱離することによって起こる。この酸化反応が負極活物質の放電反応である。

【0046】酸化状態にあるポリピリジンは酸水溶液に対し不溶性であるが、還元状態のプロトン化したポリピリジンは酸水溶液に可溶である。このため、電解質が酸水溶液の場合、充放電を繰り返すことにより、図13に示すように電解液中への溶解が生じ、電池のサイクル特性が劣化する原因となる。本発明では、プロトン化したポリピリジンの溶出を抑制するために電解質にナフィオン<sup>R</sup>等の固体電解質を用いることにより、プロトン化したポリピリジンの溶出が抑制される。

【0047】次に正極、負極いずれの電極でもプロトンによる電極反応により酸化、還元反応が生ずる。このプロトンは、両極の活物質に接触している電解質から移動してくるため、活物質/電解質界面の接触抵抗を低減することは極めて重要である。本実施例では固体電解質として用いているナフィオン<sup>R</sup>を正極のドーパントとして利用することにより電解質とドーパントが一体化し、接触抵抗が低減する。

【0048】本実施例の効果を確認するために以下の測定を実施した。

#### 1 放電容量のサイクル特性

作成した電池を、0.9Vで30分間充電し、5分間の休止後、0.1Cで終止電圧0.6Vまで放電した。この操作を1サイクルとして繰り返し、サイクル毎の放電容量を測定した。この結果、放電容量が初期の80%となるサイクル数は12000サイクルであった。

#### 2 パワー特性

作成した電池を、0.9Vで30分間充電し、5分間の休止後、0.01C、0.1C、0.5C、1C、10Cで放電しそれぞれの放電容量を測定した。その結果、1C放電時の放電容量は0.1C放電時の放電容量に対し、80%であった。また、0.5C放電時の放電容量は0.1C放電時の放電容量に対し、87%であった。

尚、以下の実施例では0.1C放電に対する0.5C放電時の放電容量比(%)について表1に示す。

#### 3 内部インピーダンスの測定

作成した電池の直流内部インピーダンスを測定した。この結果、この電池の内部インピーダンスは7mΩであった。

#### 【0049】実施例2

本実施例の構成は、負極がポリピリジンではなくポリピリミジンであること以外、実施例1と同じである。

【0050】本実施例の動作は、負極の反応電位がポリピリジンに比べて約0.15V程酸化側(高電位側)にあるため、充電時の充電電圧が0.75Vであること以外は実施例1と同じである。

【0051】本実施例により、本発明のポリマー電池の負極材料はポリピリジン以外の材料でも適合することが判明した。

#### 【0052】実施例3

本実施例の構成は、固体電解質であるナフィオン<sup>R</sup>にプロトン源としてトリフルオロ酢酸(CF<sub>3</sub>COOH)を含んでいること以外、実施例1と同じ構成である。

【0053】本実施例では、負極に、固体電解質に含まれるCF<sub>3</sub>COOHが接触している状態のため、負極の溶出反応がごく僅かであるが進行してサイクル特性が若干低下するが、固体電解質層にCF<sub>3</sub>COOHを含んでいるために、電解質のプロトン濃度が大きいため、実施例1と比べてパワー(放電容量比)が大きいポリマー電池を得ることができる。このように、固体電解質中にCF<sub>3</sub>COOHのような酸を添加することにより、サイクル特性には劣るがパワーの大きいポリマー電池を得ることが可能であり、用途に応じたポリマー電池の設計が可能である。また、同様の理由で、pTS水溶液、あるいはCF<sub>3</sub>COOH-プロピレンカーボネート(PC)溶液のようなプロトン源を含んだ非水溶液を電解質中に含ませても同様の効果が得られる。

#### 【0054】実施例4

本実施例の構成は、ドーパントとして利用するナフィオン<sup>R</sup>を予め正極活物質にドーピングさせた後、電極を形成するのでなく、形成された電極にナフィオン<sup>R</sup>のアルコール溶液を真空含浸で含浸せしめ、後に溶剤であるアルコールを揮発させ正極活物質にナフィオン<sup>R</sup>をドーピングすること以外、実施例1と同じ構成である。

【0055】本実施例の動作は、ドーパントであるナフィオン<sup>R</sup>のドーピング方法が実施例1と異なること以外、実施例1となんら違いがない。本実施例では、正極活物質と固体電解質層の密着性が改善されている。

#### 【0056】実施例5

本実施例の構成は、正極としてポリアニリンではなくニトロポリアニリンを利用する以外、実施例1とまったく同じである。

【0057】本実施例の動作は、正極活物質としてニトロポリアニリンを用いることにより正極側の反応電位がポリアニリンを使用した場合に比べて約+0.15V程

正側（酸化側）に移動する。

【0058】本実施例のように正極活物質を、あるいは負極活物質を適宜変更することにより、ポリマー電池の起電力を用途に応じ設計できることを示している。

#### 【0059】実施例6

本実施例の構成は、正極活物質としてポリアニリンではなくポリジアミノアントラキノン（PDAAQ）を利用すること以外、実施例1と同じ構成である。

【0060】本実施例では、実施例5と同様に、ポリアニリンに代えてPDAAQを用いたことにより、正極側の反応電位を+0.2V程度正側（酸化側）に移動する。

【0061】本実施例は、実施例5と同じように正極、あるいは負極の活物質を変更することによりポリマー電池の起電力を設計できることのもう一つの例である。

#### 【0062】実施例7

本実施例の構成は、固体電解質としてポリスチレンスルホン酸、正極のドーパントとしてポリスチレンスルホン酸のアニオンを利用すること以外、実施例1と同じ構成である。

#### 【0063】比較例1

本比較例の構成は、電解質がナフィオン<sup>R</sup>ではなく、パラトルエンスルホン酸（pTS）を支持塩とした水溶液であること以外は第1の実施例と変わらない。すなわち実施例1と同じ方法で処理したポリアニリン電極とポリピリジン負極を3MのpTS水溶液中にセパレータを介して対向させ、これを電池とした。

【0064】本比較例の動作は、正極、負極の反応種であるプロトンがナフィオン<sup>R</sup>層ではなく、pTS水溶液を介して移動すること以外実施例1と同じである。この構成では、電解質水溶液と負極が直接接触しているため、プロトン化した状態（充電状態）では、負極活物質を構成するポリピリジンの電解液中への溶出が起こる。このため電池のサイクル特性が悪い。

#### 【0065】比較例2

本比較例の構成は、固体電解質がナフィオン<sup>R</sup>、正極のドーパントがPVSAであること以外、実施例1と同じである。

【0066】本比較例の動作は、負極ポリピリジンの溶出は、負極が固体電解質と接触しているため、抑えられているが、正極のドーパントと固体電解質が異なる化合物であるため、正極／固体電解質間での接触抵抗が大きくなるため、内部インピーダンスが大きくなり、またパワー特性も悪くなる。

#### 【0067】比較例3

本比較例の構成は、電解質層としてナフィオン<sup>R</sup>と水系の電解液であるPVSA溶液の両方を用いること以外実施例1と同じ構造である。つまり、実施例1と同じ方法で正極電極、負極電極を作成する。次に負極電極のみにナフィオン<sup>R</sup>層を圧着し、このナフィオン<sup>R</sup>層を圧着した負極電極を3MのPVSA水溶液中にセパレータを介して対向させる。

【0068】本比較例では、負極電極が固体電解質層であるナフィオン<sup>R</sup>層と接触しているため、負極活物質のPpyの溶出が抑制されているため、直ちに負極活物質のPpyが溶出することはないが、経時的にナフィオン<sup>R</sup>層の微細な欠損部から電解液が負極電極に侵入し、次第に負極活物質のPpyが溶出する。このため、十分なサイクル性は得られない。また、正極側は電解液と接触しているために比較的容易に正極活物質と電解質間のプロトン移動が可能であるが、電解質としてPVSA水溶液を含んでいるため、液漏れ、および電解液のドライアップ（電解液の経時的な蒸発）が生じ、信頼性が劣化している。

【0069】以上の実施例及び比較例で得られた結果を表1にまとめた。

#### 【0070】

#### 【表1】

	初期容量残存率が80%以下となるサイクル数	0.1C放電に対する0.5C放電時の放電容量比(%)	内部インピーダンス(mΩ)
実施例1	12000	87	7
実施例2	9000	82	11
実施例3	7700	92	5
実施例4	11000	78	14
実施例5	11500	76	9
実施例6	12000	87	6
実施例7	9500	79	8
比較例1	15	52	970
比較例2	12000	69	21
比較例3	3200	65	820

#### 【0071】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

以下の効果を奏するものである。

1. サイクル性が改善されること。

2. 容量が大きくなること。
3. 急速充放電ができるようになること（パワーが大きくなること）。
4. 自己放電が抑制されること。

【0072】本発明により効果が得られる理由を要約すると、負極活物質の電解液中への溶出を、固体電解質を利用することにより抑制する。さらに固体電解質を利用することによる正極活物質と電解質間の接触抵抗増大を、固体電解質を形成する高分子マトリックスと同一または類似のアニオンを正極活物質のドーパントとして利用することにより低減するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリマー電池の一実施形態になる模式的縦断面図である。

【図2】本発明の一実施形態になる正極電極の模式的縦断面図である。

【図3】本発明の一実施形態になる負極電極の模式的縦断面図である。

【図4】本発明で使用した電気化学測定用のセルの模式図である。

【図5】正極活物質の自然電位を測定したサイクリックボルタノメトリであり、(a)は+0.05Vから+0.5Vまでの電位掃引を繰り返した結果を、(b)は+0.05Vから+0.85Vまで電位掃引を繰り返した結果を示す。

【図6】本発明の1実施例になる正極活物質の充放電反応式である。

【図7】本発明の1実施例になる負極活物質の充放電反

応式である。

【図8】発明の1実施例になる固体電解質を介しての負極活物質のサイクリックボルタノメトリである。

【図9】固体電解質を介さずに測定した負極活物質のサイクリックボルタノメトリである。

【図10】従来例になるポリマー電池の模式的縦断面図である。

【図11】従来例になる正極電極の模式的縦断面図である。

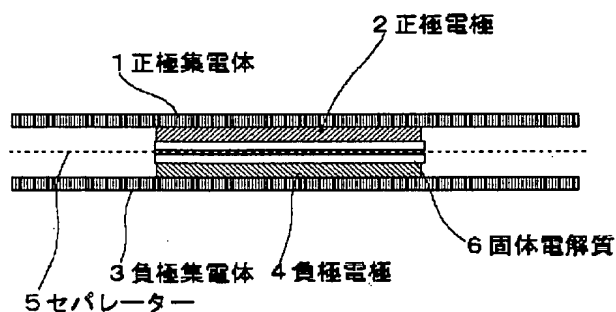
【図12】従来例になる負極電極の模式的縦断面図である。

【図13】従来例の負極活物質の電解液中への溶出を表すモデル図である。

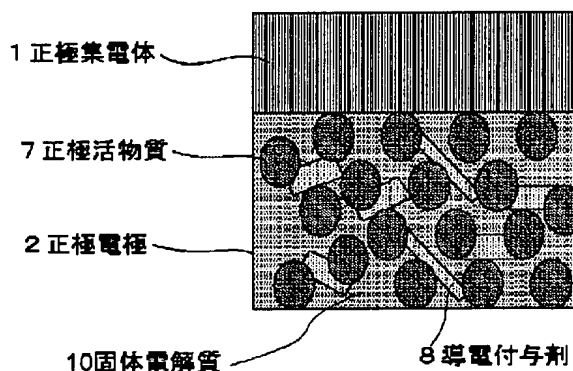
#### 【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極電極
- 3 負極集電体
- 4 負極電極
- 5 セパレーター
- 6 固体電解質層
- 7 正極活物質
- 8 導電付与剤
- 9 負極活物質
- 10 固体電解質
- 11 参照電極
- 12 作用電極
- 13 対電極
- 14 溶液

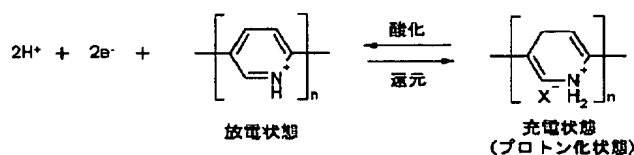
【図1】



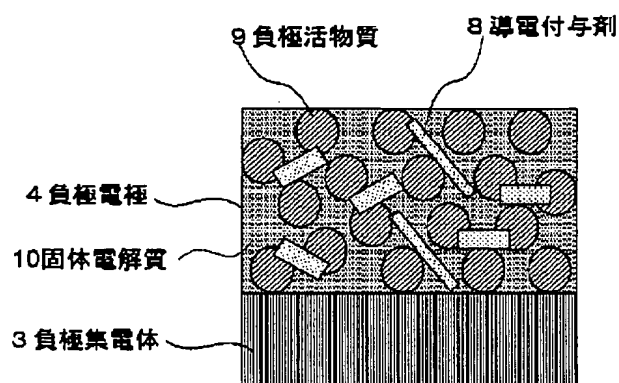
【図2】



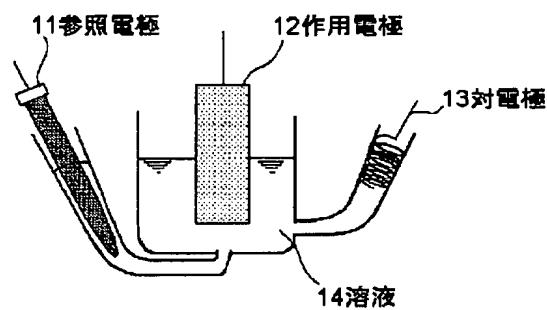
【図7】



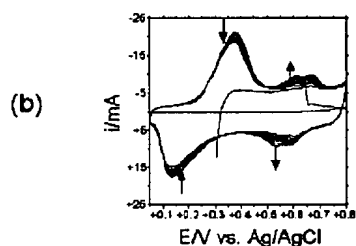
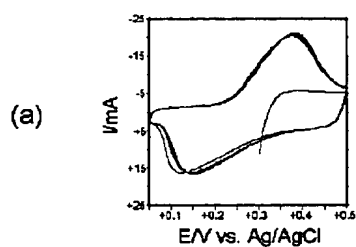
【図 3】



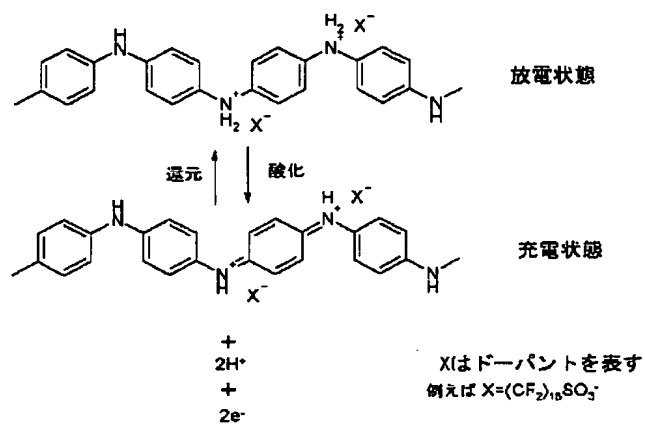
【図 4】



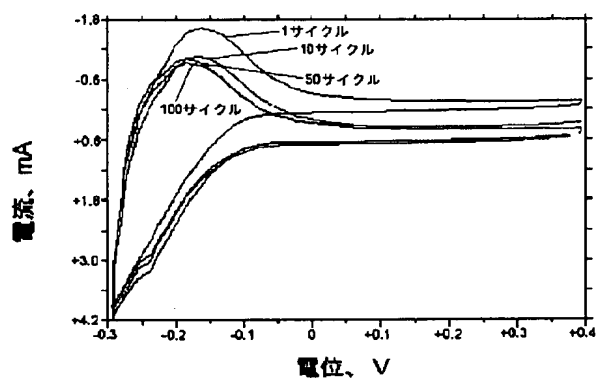
【図 5】



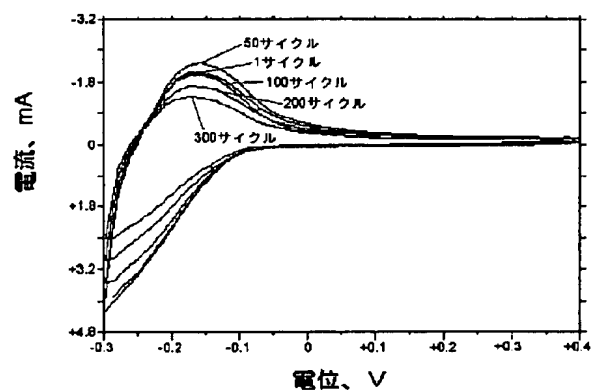
【図 6】



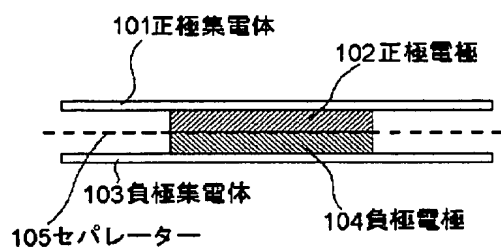
【図 9】



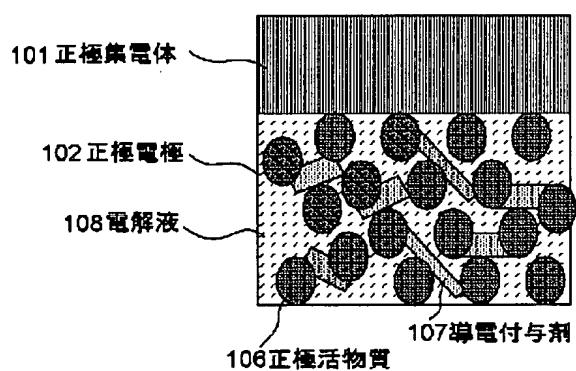
【図 8】



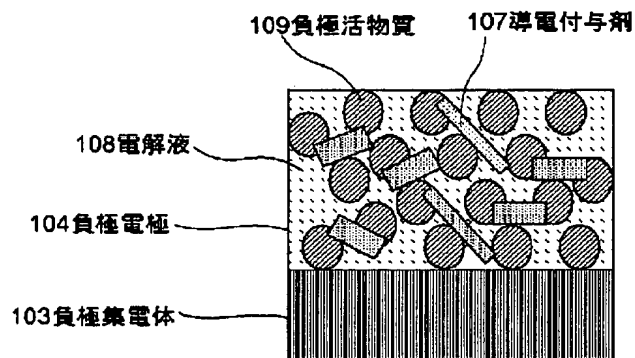
【図10】



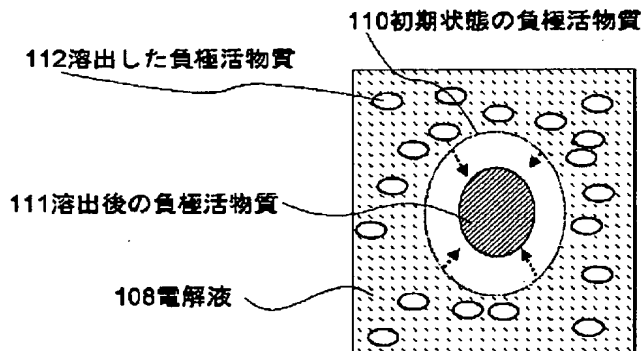
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72) 発明者 藤原 正樹  
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株  
式会社内